ÜBER DIE
EINWIRKUNG VON PHENYLHYDRAZIN
AUF 1, 2, 4-CHLORNITROBENZOËSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

WALTER PETERS

AUS NEW-YORK.

BEGUTACHTET

VON

HERRN **PROF. DR. A. WERNER.**

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0099

ÜBER DIE
EINWIRKUNG VON PHENYLHYDRAZIN
AUF 1, 2, 4-CHLORNITROBENZOËSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

WALTER PETERS

AUS NEW-YORK.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BEGUTACHTET

VON

HERRN PROF. DR. A. WERNER.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1901.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem Lehrer

Herrn Prof. Dr. **A. Werner**

für die Anregung und den Beistand, den er mir im Verlaufe der Arbeit angedeihen liess, meinen Dank auszudrücken.

Zürich, 1900.

Theoretischer Theil.

Vorliegende Arbeit ging von dem Gedanken aus, das schon lange gesuchte o-Nitroazobenzol darzustellen, indem ich von der bekannten Eigenschaft der Halogenatome, bei Gegenwart negativer Gruppen sehr labil zu werden, Gebrauch machte und auf o-Nitrochlorbenzoësäure Phenylhydrazin einwirken liess.

Zunächst möge ein Ueberblick über einige bisher erhaltene Resultate gegeben werden, aus denen die grosse Beweglichkeit der Halogenatome deutlich hervorgeht.

Wie man weiss, übt der Einfluss von negativen Gruppen in den Benzolkern einen nicht unbedeutenden Einfluss auf noch vorhandene Wasserstoff- und Halogenatome aus. Ganz besonders sind es die letzteren, welche diesem Einfluss unterworfen sind. So erfolgt der Austausch der Halogenatome gegen andere Gruppen (NO_2, COOH, SO_3H etc.) meistens ohne jede Schwierigkeit.

Betrachten wir zunächst die Wirkung des Eintritts einer oder mehrerer Nitrogruppen auf ein, noch im Benzolkern vorhandenes Halogenatom, so sehen wir, dass die Beweglichkeit des letzteren mit der Anzahl der hinzutretenden Nitrogruppen ausserordentlich wächst. Die Intensität der bezüglichen Beeinflussung hängt sodann von der Stellung des neu eintretenden Substituenten ab, so dass zum Beispiel ortho- und para-Chlornitrobenzol durch Erhitzen mit Sodalösung und Aetznatron leicht Chlor abspalten und in die entsprechenden Nitrophenole übergehen, wobei wiederum die o-Verbindungen reaktionsfähiger sind als die betreffenden p-Verbindungen.[1])

[1]) Engelhardt, Latschinow, Z. 1870, 231.

Im Gegensatz hierzu verhält sich das m-Chlornitrobenzol. Dasselbe zeigt die Eigenschaft, durch Erhitzen mit Sodalösung sein Halogenatom nicht abzuspalten.

Wenn man sowohl die o- als auch die p-Verbindungen des Chlornitrobenzols mit Ammoniak bei höherer Temperatur behandelt, so wirkt das Ammoniak chlorentziehend ein unter Bildung des betreffenden Nitranilins.[2])

Willgerodt[3]) fand ferner, dass beim Behandeln von p-Nitrochlorbenzol mit Methylalkohol und Kaliumhydroxyd das Nitrochlorbenzol leicht in p-Nitroanisol übergeht und ebenso bei Anwendung von Aethylalkohol an Stelle des Methylalkohol p-Nitrophenetol entsteht.

Bei der Einwirkung von verdünnter alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler geht p-Chlornitrobenzol sehr leicht in Nitrophenolkalium über.[4])

Einen weiteren Beweis für die ausserordentliche Beweglichkeit des Chloratoms lässt sich aus der von Leymann[5]) durchgeführten Reaktion ersehen, bei welcher p-Chlornitrobenzol mit alkoholischem Trimethylamin behandelt wurde. Die Reaktion trat unter Selbsterwärmung sofort ein und es bildete sich Mononitrodimethylanilin.

Ein analoges Verhalten wie die Chlorsubstituenten zeigen sowohl die Brom- als auch die Jodverbindungen, so geht o- und p-Bromnitrobenzol beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr in o- respektive p-Nitrophenol über.[6])

Ein anderes Beispiel: Beim Behandeln des o- und p-Bromnitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erhielten Walker und Zincke[7]) die entsprechenden Nitraniline.

Genau wie bei den Chlorverbindungen, so zeigt es sich auch bei den Bromsubstituenten, dass m-Bromnitrobenzol im

---

[2]) Jahresbericht 1870, 521.
[3]) Willgerodt, B. 14, 2.
[4]) Willgerodt, B. 15, 1004.
[5]) Leymann, B. 15, 233.
[6]) Körner, J., 1875, 321.
[7]) B. 15, 144.

Gegensatz zu den o- und p-Verbindungen nur äusserst schwierig reagiert, indem z. B. nur in sehr geringer Menge, bei der Einwirkung von schmelzendem Kali Nitrophenol entsteht; ebenso übt auch alkoholisches Ammoniak nur einen sehr geringen Einfluss auf m-Bromnitrobenzol aus.[8])

Den Bromnitrobenzolen schliessen sich die Jodverbindungen an und wiederholen sich hier die nämlichen Erscheinungen. Jodnitrobenzol geht bei der Reduktion fast vollständig in Anilin über unter Bildung von sehr wenig o-Jodanilin, woraus der Einfluss der negativen Nitrogruppe deutlich hervorgeht.[9])

Wie oben erwähnt, wird durch den Eintritt einer zweiten negativen Gruppe die Labilität des Halogenatoms noch bedeutend erhöht, so dass sich, wenn wir zwei Nitrogruppen in Chlorbenzol einführen, das Chlor durch Kochen mit Sodalösung mit Leichtigkeit eliminieren lässt. So liefert Dinitrobenzol Dinitrophenol.[10]) Ebenso geht Dinitrochlorbenzol mit Ammoniak erhitzt sehr leicht in Dinitranilin über, ferner liefert Dinitrochlorbenzol mit Natronlauge das Natronsalz des Dinitrophenols.[11])

Leymann[12]) hat wiederum Dinitrochlorbenzol mit alkoholischem Trimethylamin behandelt und erhielt sofort unter freiwilliger Erwärmung Dinitrodimethylanilin und ebenso entsteht aus Dinitrochlorbenzol durch Einwirkung von Dimethylanilin Dinitrophenylmethylanilin.

Durch den Eintritt einer weiteren negativen Gruppe schliesslich, in diesem Falle einer dritten Nitrogruppe also, ist der Grad der Labilität des Halogenatoms noch um ein bedeutendes gestiegen, so tauscht das Chlortrinitrobenzol (Pikrylchlorid) z. B. ohne jegliche Schwierigkeit sein Halogenatom gegen andere Substituenten aus. Als weitere Beweise für die leichte Austauschbarkeit des Halogens mögen folgende Reaktionen dienen. Chlortrinitrobenzol mit Sodalösung gelinde erwärmt gibt

---

[8]) Rinne, Zincke, B. 7, 870.
[9]) Körner, J., 1875, 320.
[10]) Engelhardt, Latschinow, Z. 1870, 232, Clemm, Z. 1870, 274.
[11]) Laubenheimer, B. 9, 2, 1826.
[12]) Leymann, B. 15, 1233.

Pikrinsäure (daher der Name Pikrylchlorid), beim Behandeln mit Ammoniak wird es leicht in Trinitranilin übergeführt, mit Aetzkali und Alkohol entstehen Pikrinsäureäther und endlich beim Kochen mit KJ und Alkohol erhält man Dinitrosonitrophenol.[13])

Einen schönen Beweis für die Labilität des Halogenatoms bei Gegenwart negativer Gruppen liefern die Reaktionen, die bei der Einwirkung von Schwefelkalium respektive Natrium erzielt wurden; so erhielt man durch Versetzen von p-Nitrochlorbenzol mit einer alkoholischen wässerigen Kaliumsulfidlösung leicht das Kaliumsalz des p-Nitrophenylmercaptan, woraus das Mercaptan selbst dargestellt wurde, beim Kochen setzte sich dieses Mercaptan in z-Nitrophenyldisulfid um.[14])

Beim Auflösen von p-Nitrochlorbenzol in Alkohol und allmählichen Hinzufügen einer konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumsulfid wurde nach längerem Erhitzen, p-Dinitrodiphenylsulfid erhalten[15]), ebenso erhielt man o-o-Dinitrodiphenylsulfid, wenn man o-Nitrochlorbenzol in Alkohol löst und wässerige Natriumsulfidlösung zutropfen lässt und wenn man dann erhitzt bis zum Auftreten kleiner Kristalle an den Gefässwänden.[16]) Zu erwähnen wäre noch, dass bei der Einwirkung von Natriumsulfid auf meta-Nitrochlorbenzol stets Reduktion eintritt.

M. Schöpff[17]) hat Untersuchungen über die Einwirkung von Anilin auf halogensubstituierte Benzolkerne angestellt und hat ebenfalls gefunden, dass die Fähigkeit, das Halogenatom

---

[13]) Liebermann, Palm, B. 83, 8.
[14]) Willgerodt, B. 18, 331.
[15]) R. Nietzki und H. Bothof, B. 27, 3, 3261.
[16]) Nietzki und H. Bothof, B. 29, 3, 2774.
[17]) 22, 3, 3281.

durch den Anilinrest zu ersetzen, an das Vorhandensein negativer Gruppen gebunden ist. Bei Gegenwart von nur einer negativen Gruppe, z. B. Nitrogruppe, neben dem Halogenatom, erfolgt der Austausch des letzteren gegen den Anilinrest nur dann, wenn die Nitrogruppe sich in o-Stellung zum Halogen befindet, während dieselbe in p-Stellung einen Austausch des Halogens durch die Anilingruppe nicht herbeizuführen vermag. Das m-Nitrochlorbenzol reagiert schon nicht mit alkoholischer Kalilauge oder Ammoniak, wie gezeigt wurde und noch viel weniger mit Anilin. Ist dagegen bei der o- und p-Verbindung eine zweite Nitrogruppe zugegen, so erfolgt ein Ersatz des Halogenatoms durch den Anilinrest mit grosser Leichtigkeit. Die Reaktionsfähigkeit wird noch bedeutend gesteigert durch das Hinzutreten einer dritten Nitrogruppe.

Betrachten wir sodann die Einwirkungen von Phenol auf negativ substituierte Halogenbenzole, so finden wir in der Litteratur folgende Angaben:

Wenn man o-Chlornitrobenzol mit Phenol und darin gelöstem Phenolkalium während 6 Stunden erhitzt und die erhaltene Schmelze mit Natronlauge behandelt, so erhält man den o-Nitrophenyläther.[18])

Beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit o-Nitrophenolkalium auf 140° bildete sich leicht der Dinitrophenyläther.[19])

Anolog dem o-Chlornitrobenzol behandelt man die p-Verbindung mit Phenol und erhält so p-Nitrophenyläther und ebenso führt man, durch Behandeln des p-Chlornitrobenzols mit o- oder p-Nitrophenol in p-p- respektive o-p-Dinitrophenyläther über.[20])

[18]) C. Haeussermann und H. Teichmann, B. 29, 2, 1447.
[19]) C. Haeussermann und E. Bauer, B. 29, 2, 2084.
[20]) C. Haeussermann und H. Teichmann, B. 29, 2, 1446.

Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf alkoholischem Pikrylchlorid, bei Gegenwart von Natriumacetat erfolgt ein leichter Ersatz der Chlorgruppe und es bildet sich Dinitrodinitrosobenzol. Diesen Körper erhält man nur bei Gegenwart von Natriumacetat und wird in diesem Falle sowohl das Chlor als auch eine, zu diesem o-ständige Nitrogruppe angegriffen und bilden sich unter Abspaltung von Wasser und Salzsäure zwei Nitrogruppen. Wenn man hingegen Pikrylchlorid allein mit salzsaurem Hydroxylamin längere Zeit in der Hitze behandelt, so erhält man Trinitrophenylhydroxylamin.[21])

Ganz ähnliche Erscheinungen wie im Benzolkern finden auch im Naphtalinkern statt und mögen hierauf Bezug nehmende Reaktionen hier Platz finden:

2,6 Dichlordinitronaphtalin mit alkoholischem Kali erhitzt geht über in Dinitrooxynaphtoldiäthyläther.[22])

Während das Bromdinitronaphtalin von Natronlauge beim Kochen kaum angegriffen wird, löst sich ein höheres Nitroprodukt, allmählich schon in kalter Lauge und zwar ein Bromtetranitronaphtalin, 4 Br.—1, 3, 6, 8 Nitro auf und es entsteht ein Tetranitronaphtol. Ebenso leicht reagiert die Bromtetranitroverbindung mit Anilin und mit Ammoniak. Mit ersterer Base erhält man Tetranitronaphtylphenylamin und mit Ammoniak leicht Tetranitronaphtylamin. Das 4. Brom-1358 Tetranitronaphtalin verhält sich ganz analog unter Bildung der entsprechenden Naphtylamine resp. Naphtylphenylamine.[23])

1 Jod-2 Nitronaphtalin wird von Reduktionsmittel sofort zu β Naphtylamin reduziert.[24])

---

[21]) R. Dietschy, Inaug.-Dissertation, Basel, 1900.
[22]) Alén, B. 36, 434.
[23]) Merz, Weith, D. 15, 2712.
[24]) Meldola, Soc. 47, 519.

Nach den Erfahrungen aus diesen Thatsachen war es nun nicht unwahrscheinlich, dass durch teilweise oder gänzliche Ersetzung der Nitrogruppe durch eine andere Atomgruppe mit negativem Charakter, z. B. die Carboxylgruppe, eine gleiche Ersetzbarkeit des Halogens durch andere Reste erzielt werden würde.

Betrachten wir die drei vorkommenden Chlor- und Brombenzoësäuren, so fällt uns die Thatsache auf, dass die m-Verbindungen beim Schmelzen mit Kali m-Oxybenzoësäure liefern, neben wenig Salicylsäure[25]), während die m-Nitroverbindung des Chlorbenzols äusserst beständig war. Sodann gibt das Kalisalz der m-Brombenzoësäure beim Schmelzen mit Natriumformiat, Isophtalsäure.[26]) O-Chlorbenzoësäure geht beim Behandeln mit Natriumamalgam sofort in Benzoësäure über[27]), beim Schmelzen des Kalisalzes mit Natriumformiat entsteht ebenfalls Benzoësäure[28]) und mit Aetzkali Oxybenzoësäure, neben wenig Salicylsäure.[29])

Sodann erhält man aus o-Brombenzoësäure beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200°, Salicylsäure und Diphenylamin.[30])

Verbindungen, bei denen nur ein teilweiser Ersatz der Nitrogruppen durch eine andere negative Gruppe erfolgt ist, wären z. B. die Chlor- und Bromnitrobenzoësäuren.

4 Chlor-3 Nitrobenzoësäure geht durch Reduktion in Chloraminobenzoësäure und dann in m-Aminobenzoësäure über, ebenso die 2 Chlor-5 Nitrobenzoësäure.[31])

2 Brom-5 Nitrobenzoësäure wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° teils in p-Nitroanilin, teils in 5 Nitro-2 Aminobenzoësäure übergeführt.[32])

---

[25]) Richter, Z. 1869, 457.
[26]) V. Meyer, Ador 159, 15.
[27]) Beilstein und Reichenbach, A. 132, 311.
[28]) V. Meyer, B. 3, 363.
[29]) Limprecht, Uslar, A. 102, 264.
[30]) Heidenreich, V. Meyer, B. 25, 2189.
[31]) Hübner, Biedermann, A. 147, 258.
[32]) Rahlis, A. 198, 109.

3 Brom - 2 Nitrobenzoësäure geht durch Reduktion schliesslich in m-Aminobenzoësäure über, ebenso wie auch 3 Brom - 6 Nitrobenzoësäure in 2 Aminobenzoësäure übergeht. Mit alkoholischem Schwefelammonium liefert die letztere Nitrosäure, 6 Amino - 3 Thiooxybenzoësäure.[33])

4 Brom - 3 Nitrobenzoësäure geht ebenfalls bei der Reduktion in m-Aminobenzoësäure über.[34])

3,5 Dibromnitrobenzoësäure liefert durch reduzierende Mittel zunächst Dibromaminobenzoësäure und sodann 2 Aminobenzoësäure.

Schöpff[35]) hat das Halogenatom in p-Brom-m-nitrobenzoësäure und auch in o-Brom-m-nitrobenzoësäure sehr leicht durch den Anilinrest ersetzen können und erhielt so Körper, die sich als nitrierte Diphenylcarbonsäuren auffassen liessen. Er stellte die Verbindungen dar, indem er die betreffende Bromnitrobenzoësäure mit einem Ueberschuss von Anilin erhitzte. Bei der Einwirkung von Amidophenol auf Bromnitrobenzoësäure bei 120° erhielt er Nitrooxyanilidobenzoësäure.

Es hat sich nun herausgestellt, dass die Beweglichkeit des Halogenatoms die gleiche bleibt, wenn die sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe aufgehoben sind. Mit demselben Erfolge kann man an Stelle der Säure, deren Aether oder das Anilid verwenden, auch das Amid wirkt in gleicher Weise, in diesem Falle entsteht, besonders wenn die Einwirkung etwas länger fortgesetzt wird, in grösserer Menge, unter Ammoniakentwickelung Säureanilid neben dem Säureamid. Die Reaktion verläuft auch mit gleicher Leichtigkeit, wenn man das Natriumsalz der Säure anwendet. Es scheint daher nicht die saure Eigenschaft der Carboxylgruppe, sondern vielmehr die negative Natur der Carboxylgruppe, den Einfluss auf die Beweglichkeit des Halogenatoms in dieser Verbindung auszuüben. Schöpff hat ferner den Einfluss der Cyangruppe neben der Nitrogruppe

[33]) Hübner, Petermann, A. 222, 102.
[34]) Raveill, A. 222, 180.
[35]) B. 22, 3, 3281.

auf die Ersetzbarkeit des Halogenatoms im Benzolkern untersucht und gefunden, dass die den beiden erwähnten Bromnitrobenzoësäuren entsprechenden Bromnitrobenzonitrile, bei der Einwirkung von Anilin ebenfalls leicht unter Abspaltung von Bromwasserstoff in die entsprechenden Nitroanilidobenzonitrile übergehen.

P. Fischer[36]) hat die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf solche Halogenbenzole untersucht, welche in o- oder p-Stellung eine Nitro- und als zweiten Substituent eine Sulfogruppe oder deren Derivate enthalten und kommt zu folgenden Resultaten:

Die Herausnahme des Chlors aus der p-Chlornitrobenzolsulfosäure unter Einwirkung des Ammoniaks ist bedingt durch die Anwesenheit der negativen Nitro- und Sulfogruppe. Doch ist diese Reaktion nicht an das Vorhandensein der Sulfogruppe als solcher gebunden, sondern geht eben so glatt vor sich, wenn die Sulfogruppe ihren sauren Charakter abgestreift hat. (Analog den Erfahrungen, die M. Schöpff betreffend der Carboxylgruppe gemacht hat.) Schon bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die p-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure geht der Substitution des Chlors durch die Amidogruppe die Neutralisation der sauren Sulfogruppe durch das Ammoniak voraus, indem zugleich das Ammoniumsalz gebildet wird. Das Hydroxyl der Sulfogruppe kann indessen, unbeschadet der Reaktionsfähigkeit des Chlors, im Kern durch ein einwertiges Atom respektive einen solchen Atomcomplex ersetzt sein. So wird bei der Einwirkung einer Ammoniakbase auf das Sulfochlorid, das Sulfamid und das Sulfanilid der Chlornitrobenzolsulfosäure gleichfalls das Chlor vom Benzolkern abgespalten. Aus diesen Thatsachen ist demnach zu schliessen, dass hier nicht die negative Natur der Sulfogruppe als solche wirksam ist, sonden die negative Sulfuryl-

[36]) B. 24, 3, 3785.

gruppe SO_2, ebenso wie bei den entsprechenden Benzoësäurederivaten die Carbonylgruppe, CO den wirksamen Bestandteil bildet. Als Beispiele zu dem eben Gesagten mögen dienen:

p-Chlor-m-nitrobenzolsulfamid wurde mit alkoholischem Ammoniak zwei Stunden auf 120° erhitzt, es bildete sich p-Amido-m-nitrobenzolsulfamid. Ebenso leicht entsteht aus dem a-o-Chlor-m-nitrobenzolsulfamid durch Einwirkung von Ammoniak a-m-Nitro-o-amidobenzolsulfamid.

Einwirkung des Anilins auf p-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure und a-o-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure. Die Ersetzung des Halogens in den beiden genannten Sulfosäuren durch den Anilinrest geschieht mit der gleichen Leichtigkeit wie durch die Amidogruppe, nur ist für die Reaktion eine wesentlich höhere Temperatur erforderlich. Es entsteht so aus p-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure leicht m-Nitro-p-anilidobenzolsulfosäure.

Einwirkung von Anilin und Ammoniak auf p-Brom-m-sulfobenzoësäure und a-o-Brom-m-sulfobenzoësäure. In diesen Verbindungen ist das Halogen etwas stabiler gebunden, doch geht schliesslich p-Brom-m-sulfobenzoësäure durch dreistündiges Erhitzen auf 180° mit alkoholischem Ammoniak glatt in p-Amido-m-sulfobenzoësäure und analog mit Anilin an Stelle von Ammoniak erhitzt in p-Anilido-m-sulfobenzoësäure über.

Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf a-Brombenzol-m-disulfosäure. Mit alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden erhitzt, geht die Disulfosäure leicht in Disulfanilsäure über. Bei Anwendung von Anilin entsteht zunächst ein Zwischenprodukt, das a-Brombenzo-m-disulfosaure Anilin und daraus mit Leichtigkeit das α-Amido-m-benzoldisulfamid.

Die angeführten Versuchsergebnisse berechtigen demnach zu der Aufstellung des allgemeinen Satzes, dass in Halogenbenzolen, welche in o- und p-Stellung zugleich negative Gruppen haben, das Halogenatom bei der Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen mit Leichtigkeit durch den Ammoniakrest respektive den substituierten Ammoniakrest ersetzt wird.

Anknüpfend hieran hat E. Heidensleben[37]) die Einwirkung von Toluidin und Naphtylamin auf p-Brom-m-nitrobenzoësäure untersucht und gefunden, dass auch in diesen Fällen das Halogenatom ohne jede Schwierigkeit durch den entsprechenden Rest ersetzt werden kann. Beim Erhitzen von o-Toluidin mit p-Brom-m-nitrobenzoësäure erhielt er sogleich m-Nitro-p-toluidobenzoësäure, dementsprechend bei der Einwirkung von p-Toluidin, m-Nitro-p-toluidobenzoësäure. Analog wurde m-Nitro-p-naphtylamidobenzoësäure dargestellt, indem p-Brom-m-nitrobenzoësäure mit β Naphtylamin erhitzt wurde.

In neuester Zeit hat Bielecki[38]) Kupfer auf Halogennitrobenzole einwirken lassen und fand, dass hierbei das Halogen ausserordentlich leicht eliminiert wurde unter Bildung von Diphenylen.

Sowohl aus o-Chlornitrobenzol als auch aus o-Bromnitrobenzol erhielt derselbe 2.2 Dinitrodiphenyl. m-Jodnitrobenzol lieferte 3.3′ Dinitrodiphenyl, p-Jodnitrobenzol das entsprechende 4.4′ Dinitrodiphenyl. Aus 1 Chlor-2.4 Dinitrobenzol, sowie aus 1 Brom-2.4 Dinitrobenzol liess sich das 2.2′—4.4′ Tetranitrodiphenyl darstellen, ebenso leicht aus Jod-3.4-Dinitrobenzol das 3.3′—4.4 Tetranitrodiphenyl.

Chlor-2.4.6. Trinitrobenzol lieferte das 2.2′—4.4′—6.6′ Hexanitrodiphenyl.

Zum Schluss noch behandelte er 2 Brom - 5 Nitrobenzoësäuremethylester mit Kupfer und erhielt den Dimethylester der 4.4-Dinitrodiphenyl-2.2-Dicarbonsäure und dementsprechend aus 4 Chlor- 3.5-Dinitrobenzoësäuremethylester den Dimethylester der 2.2—6.6-Tetranitrodiphenyl-4.4′ Carbonsäure.

---

[37]) B. 23, 3, 3451.

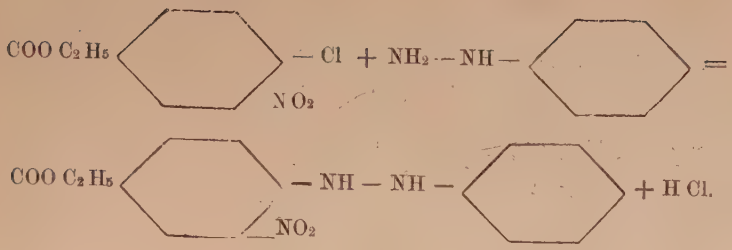
[38]) Inaug.-Diss. Genève, 1900.

Nach allen diesen Erfahrungen, betreffs der Labilität der Halogenatome, bei Gegenwart von negativen Gruppen war es nun interessant zu erforschen, ob es nicht möglich sei, durch Substitution zu dem schon lange gesuchten o-Nitrobenzol zu gelangen.

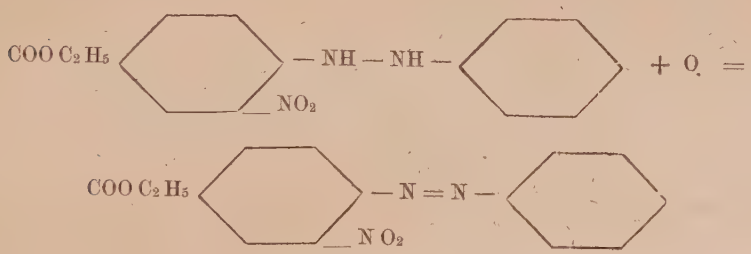
Janowsky[39]) glaubte durch Nitrieren von Azobenzol in Eisessiglösung ein o-Nitrobenzol erhalten zu haben und stellte dieses durch Reduktion des betreffenden Körpers zu o-Phenylendiamin noch besonders fest. Werner u. Stiasny[40]) haben nun die Herstellung dieses Körpers nach der Vorschrift Janowsky's sehr oft wiederholt, sind aber zu dem Resultat gekommen, dass der mutmassliche o-Nitroazokörper kein einheitliches Produkt ist, sondern aus einem Gemisch von p-Nitrobenzol, p-Dinitroazobenzol und p-Nitroazoxybenzol besteht. Das p-Dinitroazobenzol kann durch Reduktion mit etwas Schwefelammonium, bei Gegenwart von Alkali, ziemlich leicht getrennt werden. Der Rückstand gibt, mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, p-Phenylendiamin. Sowohl hierdurch, als auch durch das Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure, wobei je nach den Bedingungen, wechselnde Mengen von p-Dinitroazobenzol und p-Dinitroazoxybenzol gebildet wurde, konnte sicher nachgewiesen werden, dass von o-Nitroazobenzol in diesem Produkt auch nicht die Rede sein kann.

Ich versuchte nun auf einem anderen Wege zum Ziele zu gelangen und das (1, 2, 4-Chlor) o-Nitroazobenzol darzustellen, indem ich, fussend auf die grosse Beweglichkeit des Chloratoms, bei Gegenwart einer Nitrogruppe in o-Stellung, 1, 2, 4-Chlornitrobenzoësäureester mit Phenylhydrazin behandelte. Nach aller Wahrscheinlichkeit wäre ich hierdurch im Stande, als Folge der Reaktion einen Hydrazokörper zu erhalten, dessen Konstitution aus folgender Gleichung hervorgehen würde:

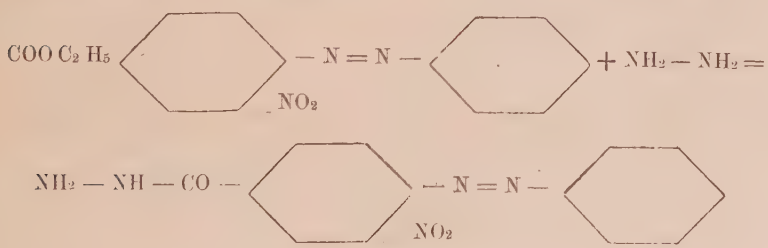
[39]) Monatshefte 7, 135.
[40]) B. 32, 3, 3256.



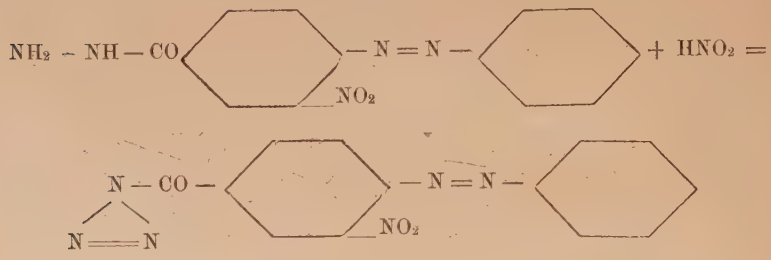
Durch Oxydation müsste sich nun dieser Hydrazokörper in die entsprechende Azoverbindung, einem o-Nitro-p-carboxäthylazobenzol umwandeln lassen, gemäss nachstehender Gleichung:



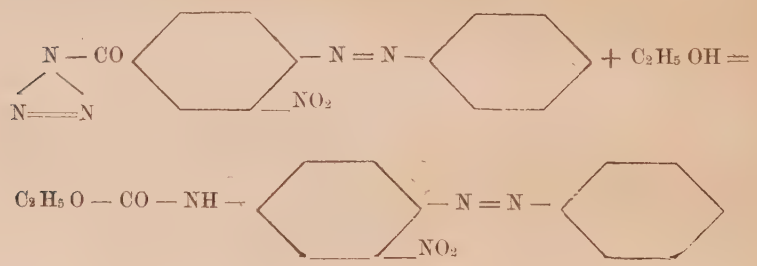
Ausgehend von dieser Azoverbindung war mein Bestreben darauf gerichtet, ein Hydrazid darzustellen, indem ich Hydrazinhydrat in der Wärme auf den Azokörper einwirken liess. Die Reaktion sollte auf folgende Art und Weise vor sich gehen:



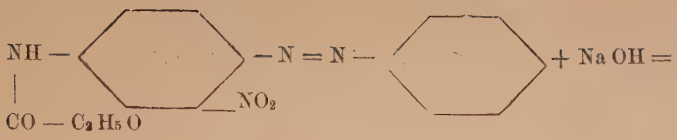
Nach der bekannten Methode von Curtius konnte man nun, indem man salpetrige Säure auf das Hydrazid einwirken liess, die Bildung eines Azids erwarten, dessen Konstitution aus folgender Gleichung zu ersehen wäre:

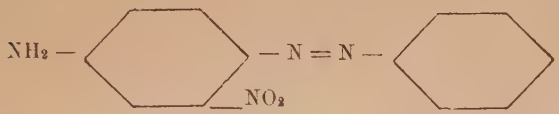


Wenn man nun auf dieses Azid Alkohol einwirken liesse während längerer Zeit, so lag die Wahrscheinlichkeit nahe, dass man zu einem Urethan geführt würde. Die Reaktion würde folgendermassen verlaufen:

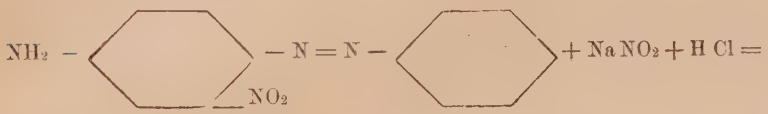


Beim Kochen mit Natronlauge sollte nun dieses Urethan verseift werden unter Bildung eines Amins, des Amido-o-Nitroazobenzols. Die Einwirkung der Natronlauge würde sich aus folgender Gleichung ergeben:

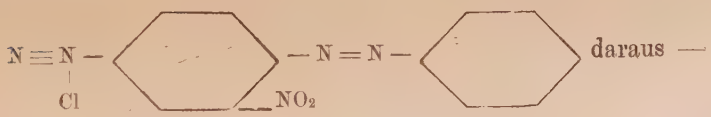




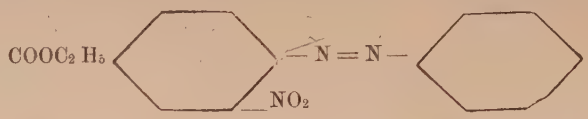
Falls ich nun dieses o-Nitro-p-Amidoazobenzol diazotieren würde und das erhaltene Produkt mit Alkohol verkochen, so war zu erwarten, dass ich auf diese Art und Weise zu dem gesuchten o-Nitroazobenzol gelangen würde, was folgende Gleichung erläutern möge:



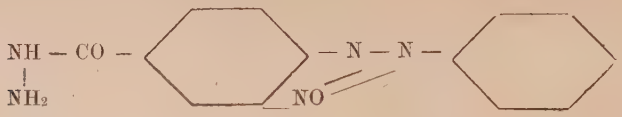
zunächst =



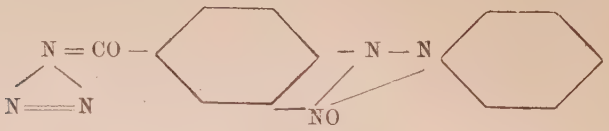
Die hier erörterten Reaktionen haben sich nun nicht alle durchführen lassen. Es gelang mir wohl bis zum Azokörper:



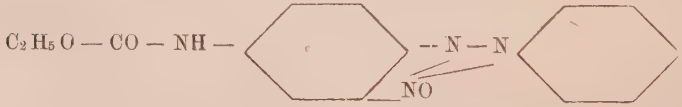
zu gelangen, es zeigte sich aber bei der Einwirkung von Hydrazin, dass dasselbe noch eine reduzierende Wirkung ausübte, indem sich die drei Stickstoffatome zu einem Ringe vereinigten unter Austritt von einem Atome Sauerstoff. Der so erhaltene Körper hatte folgende Konstitutionsformel:



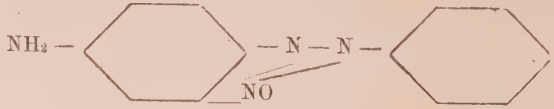
Der Stickstoffringschluss verhielt sich nun ausserordentlich stabil und gelang es mir, durch Einwirkung von salpetriger Säure das zugehörige Azid mit Leichtigkeit darzustellen, dessen Formel die folgende sein dürfte:



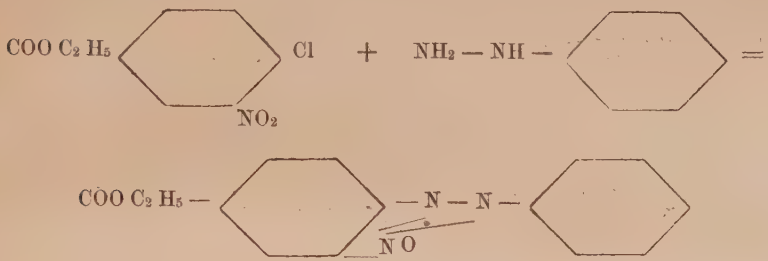
Hieraus erhielt ich folgendes Urethan



und daraus wiederum ein Amin von folgender Konstitution:



Es gelang mir, diesen Ringschluss schon bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlornitrobenzoësäureester direkt zu erhalten unter Bildung von Phenylaznitroso-p-benzoësäureester und hing diese Reaktion von den Bedingungen, unter denen ich Phenylhydrazin einwirken liess, ab. Die Reaktion verlief hierbei folgendermassen:



Es gelang mir aber nicht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf 1, 2, 4-Chlornitrobenzoësäureester zu dem gesuchten o-Nitrobenzol zu gelangen, da sich die drei Stickstoffatome zu einem Ringe vereinigten, wohl aber führten die Untersuchungen zu einer, bis dahin noch nicht gekannten Phenylaznitroso-p-benzoësäure und deren Derivate.

Als Ausgangsmaterial für alle diese angeführten Versuche benutzte ich das p-Toluidin, woraus ich zunächst durch Diazotieren und Ersatz der Diazogruppe durch Chlor das p-Chlortoluol erhielt; dasselbe wurde zu p-Chlorbenzoësäure oxydiert, in m-Nitro-p-Chlorbenzoësäure umgewandelt und daraus der betreffende Aethylester dargestellt. Auf diesen Ester, dem 1, 2, 4-Chlornitrobenzoësäureester liess ich Phenylhydrazin einwirken. Die stattgefundenen Reaktionen seien in dem nun folgenden Teile der Abhandlung ausführlich beschrieben.

Experimenteller Teil.

Umwandlung von p-Toluidin in p-Chlortoluol.

B 17,2 2651.

10,7 g p-Toluidin, 20,6 g conc. Salzsäure (spec. Gew. 1,17), 120 g Wasser und 50 g einer 10% Kupferchlorürlösung wurden in einem Kölbchen am Rückflusskühler fast bis zum Sieden erhitzt und unter starkem Schütteln eine Lösung von 7 g Natriumnitrit in 30 g Wasser aus einem Scheidetrichter tropfenweise zugesetzt. Jeder Tropfen verursachte beim Zusammentreffen mit obiger Mischung eine lebhafte Stickstoffentwickelung und zugleich schied sich ein schweres, braunes Oel aus. Das Oel wird mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat zur Entfernung von gebildetem Kresol mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und fraktioniert, wodurch man ungefähr 8 g zwischen 156—157° siedendes p-Chlortoluol erhält.

Oxydation von p-Chlortoluol zu p-Chlorbenzoësäure.

35 g p-Chlortoluol wurden mit 100 g Kaliumpermanganat und 3 Liter Wasser in einem 5 Literkolben sechs Stunden am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit ist alles oxydiert. Das gebildete Mangansuperoxyd wird nun abfiltriert und aus der farblosen Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure die gebildete Chlorbenzoësäure ausgefällt. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 237°.

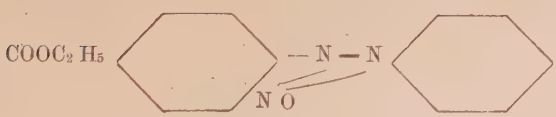
Umwandlung der p-Chlorbenzoësäure in m-Nitro-p-Chlorbenzoësäure.

Zu diesem Zwecke wurde eine Salpetersäure hergestellt, welche das spezifische Gewicht 1,50 besass. Davon wurden 150 gr. auf dem Wasserbad bis auf 90° erwärmt und in diese Flüssigkeit nach und nach 8 gr. p-Chlorbenzoësäure eingetragen. Nachdem sich alles gelöst hatte, liess man erkalten und goss darauf die Lösung in kaltes Wasser, wobei dann die gebildete Nitrochlorbenzoësäure in farblosen Kristallen ausfiel. Begünstigt wurde die Fällung noch durch starkes Reiben der Glaswände durch einen Glasstab. Die Kristalle zeigen den Schmelzpunkt 179—180°.

Bildung des Aethylesters der Nitrochlorbenzoësäure.

15 g m-Nitro-p-chlorbenzoësäure wurden mit 150 g absolutem Alkohole, welcher $3^1/_2$% Salzsäure enthielt, versetzt. Diese Mischung wurde sodann am Rückflusskühler während sechs Stunden erhitzt. Die anfangs grünliche Farbe der Lösung wandelte sich im Verlaufe dieser Zeit in eine rötliche um. Nach Vollzug dieser Umwandlung wurde der gebildete Ester durch Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Feine schuppige, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 63°.

Phenylaznitroso-p-benzoësäureäthylester.



Zwei Mol. Phenylhydrazin wurden mit 1 Mol. des oben beschriebenen Nitrochlorbenzoësäureesters in einer breiten, unten zu einer Kugel ausgeblasenen Glasröhre erhitzt und zwar auf dem Wasserbade, während zweier Stunden bei einer konstanten Temperatur von 90°. Dieses Erhitzen muss mit der grössten Exaktheit geschehen, da sich sonst bei der Reaktion harzige Produkte bilden. Allmählich scheidet sich infolge der eintretenden Reaktion salzsaures Phenylhydrazin aus, während die Lösung sich dunkelrot färbt. Nach Verlauf der zwei Stunden wurde das salzsaure Phenylhydrazin mit verdünnter Salzsäure (1:4) drei- bis viermal ausgezogen und der Rückstand mit Aether aufgenommen und im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Nachdem der Aether verdunstet war, blieben gelblichweisse haarförmige Kristalle zurück, welche sich aus verdünntem Alkohol schön und leicht kristallisieren liessen. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 105° C., sind leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig löslich, jedoch nicht in Salzsäure.

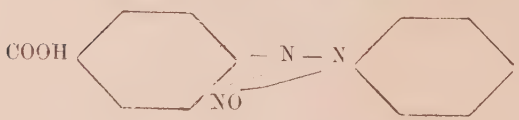
Die Analyse ergab die für ein Aznitrosoprodukt verlangten Zahlen.

0.0806 g Substanz gab 11 cm^3 feuchten N bei 18.5° C. und 724 mm korrigiertem Druck.

0.2000 g Substanz gab 0.4642 g CO_2 und 0.0860 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{15}H_{13}N_3O_3$:
C = 63.30	63.60
H = 4.78	4.58
N = 14.91	14.84

Phenylaznitroso-p-carbonsäure.



Zur Darstellung der Phenylaznitrosocarbonsäure werden 5 g des oben beschriebenen Esters in verdünntem Alkohol bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Sodann fügt man überschüssige Kalilauge zu und erhitzt während 10 Minuten auf dem Wasserbad bis zur vollkommenen Verseifung des Esters. Dieses ist erkenntlich daran, dass bei Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung kein unzersetzter Ester gefällt wurde. Fügt man jedoch nach Erkalten der Lösung verdünnte Salzsäure (1:4) hinzu, so fiel ein gelatinöser, fluorescierender Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet wurde. Derselbe liess sich schön aus verdünntem Alkohole umkristallisieren und bekam man so prächtige, farblose haarförmige Kristalle, die ihren Schmelzpunkt bei 250° C. hatten. Dieselben waren unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

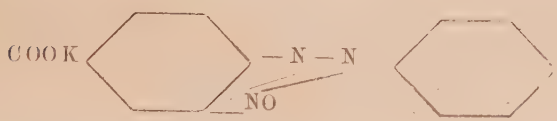
Gefunden:	Berechnet auf $C_{13}H_9N_3O_3$:
C = 60.98	61.17
H = 3.90	3.60
N = 16.41	16.46

und gab

0.0609 g Substanz 9.5 cm^3 feuchten N bei 17° und 725 mm korrigiertem Druck.

0.0872 g Substanz gab 0.1950 g CO_2 und 0.0351 g H_2O.

Kalisalz der Phenylaznitroso-p-carbonsäure.



Zur Charakterisierung der Phenylaznitrosocarbonsäure wurde das zugehörige Kalisalz dargestellt. Zu diesem Zwecke löst man die Carbonsäure auf dem Wasserbad in wenig Alkohol und fügt, nachdem alles in Lösung gegangen ist, etwas konzentrierte Kalilauge im Ueberschuss hinzu. Hierauf erwärmt man das Gemisch etwa eine viertel Stunde lang und lässt sodann langsam erkalten. Beim Abkühlen scheidet sich das Kalisalz nach und nach in farblosen, haarförmigen Krystallen ab, die abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet werden. Aus der Mutterlauge kristallisierten beim Verdunsten des Alkohols noch weitere Mengen des Kalisalzes aus, die ebenso wie die vorher erhaltenen Kristalle behandelt wurden und mit denselben vereinigt wurden.

Das Kalisalz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser, Benzol, Eisessig und Chloroform.

Nachdem es verschiedene Male aus Alkohol umkristallisiert wurde, ergab eine stattgefundene Analyse folgende Werte:

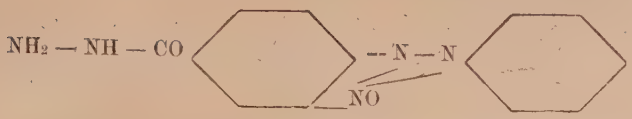
0.0554 g Substanz ergab beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0.0391 g. Die Differenz von 0.0163 wurde auf K berechnet.

0.0537 g Substanz ergab 7 cm^3 N bei 16° und 715 mm reduziertem Druck.

0.1233 g Substanz ergab 0.2398 g CO_2 und 0.0332 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet auf K C_{13} N_3 O_3 H_8:
K = 13.19	13.31
C = 53.06	53.24
H = 2.73	3.00
N = 14.34	14.25

Phenylaznitroso-p-benzhydrazid.



Um dieses Condensationsprodukt darzustellen, befolge man folgende Methode.

1 g des Aznitrosobenzoësäureesters wird mit 5 g käuflichem 50% Hydrazinhydrat während einer Stunde in einem kleinen Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt und zwar auf dem Sandbad. Der Ester fängt allmählich an zu schmelzen und schwimmt als Oel auf dem Hydrazinhydrat. Schon nach einer Viertelstunde beginnt die Reaktion, indem ein gelber Kristallbrei ausscheidet und nach Verlauf einer weiteren Viertelstunde ist fast die ganze Masse erstarrt. Sodann lässt man erkalten, zerteilt den harten Kristallbrei mit dem Platinspatel, wäscht diverse Mal mit kaltem Wasser und verdünntem Alkohol aus, um das überschüssige Hydrazinhydrat zu entfernen und presst denselben auf eine Thonplatte. Nachdem die Masse im Exsicator getrocknet wurde, kristallisierte man dieselbe aus Alkohol um. Man erhielt jedoch keine schönen Kristalle, sondern das Hydrazinprodukt schied sich in gallertartigen Flecken aus, die beim Absaugen sich zusammenballten und beim Trocknen runzelig zusammenschrumpften. Beim Kristallisieren aus andern Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol und Aceton wurden keine besseren Resultate erzielt. Der Körper hatte seinen Schmelzpunkt bei 220° C.

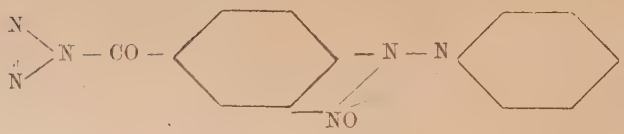
Seine Analyse ergab:

0.0606 g Substanz ergab 14 cm^3 N bei 15° C und 725 mm korrigiertem Druck.

0.1048 g Substanz ergab 0.2215 g CO_2 und 0.0390 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{13}H_{11}O_{32}N_{70}$:
N = 25.74	26.02
H = 4.08	4.09
C = 57.74	57.99

Phenylaznitroso-p-Benzazid.



Von dem auf vorhergehender Seite beschriebenen Benzhydrazid wurde 1 g in 50 cm³ heissem Wasser gelöst, was ein Erhitzen von etwa einer halben Stunde erforderte. Dann wurde filtriert und die klare Lösung erkalten gelassen. Während dieser Zeit löste man etwas Natriumnitrit in kaltem Wasser auf und fügte die Lösung der wässerigen Hydrazidlösung zu. Nachdem nun das Ganze durch eine Kältemischung auf ungefähr 0° C. abgekühlt war, wurde mit verdünnter Essigsäure angesäuert, was zur Folge hatte, dass die salpetrige Säure des Natriumnitrits in Freiheit gesetzt wurde, die sodann unter Abspaltung von Wasser auf das erwähnte Benzhydrazid einwirkte. Letzteres gab sich dadurch zu erkennen, dass fast momentan ein schön gelber Niederschlag des gebildeten Azids ausfiel. Derselbe wurde auf die Saugflasche gebracht, mehrere Mal mit warmem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Beim verschiedentlichen Umkristallisieren erhielt man feine gelbe Nadeln, die den Schmelzpunkt 140° zeigten. Dieselben waren unlöslich in Wasser, jedoch leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

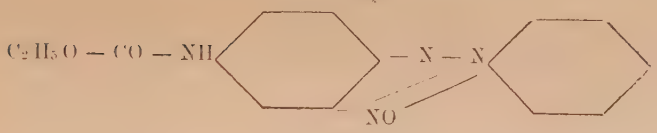
Die Analyse des Körpers ergab folgende Werte:

0.0468 g Substanz ergab 13 cm³ N bei 15.5° C. und 704 mm reduziertem Druck.

0.0828 g Substanz ergab 0.1691 g CO_2 und 0.022 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{13}H_8O_2N_6$:
N = 30.02	30.00
C = 55.69	55.72
H = 2.96	2.86

Phenylaznitroso-p-urethan.



Bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf das Aznitrosobenzazid bildet sich, indem sich der Stickstoffring spaltet und der Alkohol sich anlagert, ein Urethan unter Umlagerung.

Um nun dieses darzustellen, löst man das Aznitrosobenzazid in absolutem Alkohol und erhitzt die Lösung am Rückflusskühler auf freier Flamme bis zum Sieden. Dieses Erhitzen wird während fünf bis sechs Stunden fortgesetzt, während welcher Zeit die Reaktion vollendet sein dürfte. Wenn man nun durch Abdampfen des Alkohols die Flüssigkeit konzentriert und erkalten lässt, so kristallisieren im Laufe der Zeit schöne gelb gefärbte Nadeln aus. Dieselben werden abgesaugt und mehrere Male sowohl mit Wasser, als auch mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Nachdem sie getrocknet waren, zeigten sie den Schmelzpunkt 215° C.

Die alkoholische Mutterlauge kann man mit Wasser ausfällen, den Niederschlag abfiltrieren, ordentlich auswaschen und trocknen. Aus Alkohol umkristallisiert lässt sich so noch eine gewisse Quantität des gebildeten Urethans gewinnen.

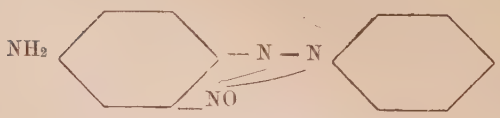
Die gelben Nadeln sind löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton. Eine Analyse stellte sich auf folgende Zahlen.

0.0770 g Substanz ergab 1.06 cm^3 feuchten N bei 13° und 741 mm korrigiertem Druck.

0.0770 g Substanz ergab 0.1702 g CO_2 und 0.0237 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{15}H_{14}N_4O_3$:
C = 60.28	60.40
H = 4.86	4.69
N = 19.63	19.46

Phenylaznitroso-p-amidobenzol.



Zur Darstellung dieses Körpers wurde in einem Kölbchen ein Teil des soeben beschriebenen Urethans in absolutem Alkohol gelöst. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, fügt man in der Wärme alkoholische Natronlauge im Ueberschuss zu und hält diese Mischung während dreier Stunden auf dem Sandbad in lebhaftem Sieden. Nach genügender Konzentration der Lösung lässt man erkalten. Hierbei scheiden sich flimmernde, goldgelbe Blättchen ab, deren Menge beim Stehen im Eisschrank über Nacht bedeutend zunahm. Dieselben wurden abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Mutterlauge wurde zum Zwecke der Gewinnung weiterer Ausbeute weiterhin eingeengt und, nachdem sich auch hier wiederum gelbe Blättchen ausgeschieden hatten, dieselben mit den vorher erhaltenen vereinigt. Diese Blättchen wurden nun verschiedene Male aus Alkohol umkristallisiert, wobei sie den ursprünglichen

goldgelben Glanz verloren und in gelbe, nadelförmige Kristalle übergingen. Die reinen Nadeln zeigen den Schmelzpunkt von 180° und sind in heissem Wasser, sowie auch in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol löslich.

Eine stattgefundene Analyse ergab folgende Werte:

0.1264 g Substanz ergab 28.6 cm^3 N bei 19° und 722 mm reduziertem Druck.

0.1162 g Substanz ergab 0.2705 g CO_2 und 0.0500 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{12}H_{10}N_4O$:
N = 24.63	24.77
C = 63.48	63.71
H = 4.89	4.42

Acetylderivat des Phenylaznitroso-p-amidobenzols.

Das Phenylaznitroso-p-amidobenzol wurde in ein kleines Glaskölbchen gebracht und mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Kälte behandelt. Allmählich machte sich eine Reaktion bemerkbar, indem nach zweistündigem Stehen sich das Phenylaznitroso-p-amidobenzol in dem Essigsäureanhydrid aufzulösen begann. Nach weiteren zwei Stunden war diese Auflösung vollkommen erfolgt und begann sodann eine langsame Ausscheidung von farblosen glänzenden Nadeln, dem Acetylprodukt des Phenylaznitroso-p-amidobenzols. Dieselben wurden sodann abfiltriert und verschiedentliche Male aus heissem Wasser

umkristallisiert. Ebenso löslich wie in heissem Wasser sind die Nadeln auch in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 233°.

Eine stattgefundene Analyse ergab folgenden Stickstoffgehalt:

0.0773 g Substanz ergab 20.97 cm³ Stickstoff bei 19° und 727 mm reduziertem Druck.

Berechnet auf $C_{14}O_2N_4H_{12}$ = 20.89% N.

Phenylazimido-p-carbonsäureester.

Aus dem Phenylaznitrosocarbonsäureester erhält man durch Reduktion eine Azimidoverbindung, den Phenylazimidocarbonsäureester, indem das Sauerstoffatom der Nitrosogruppe abgespalten wird. Zur Darstellung dieses Körpers verfahre man folgendermassen: 1 g des Aznitrosoesters wird zu 10 g, in einer Kristallisierschale befindlichen, konzentrierten Salzsäure gebracht, die ausserdem 2 g Zinnchlorür gelöst enthält. Dieses Gemisch erhitzt man während einer halben Stunde fast zum Sieden. Der Ester beginnt bald zu schmelzen und sich in der konzentrierten Salzsäure zu lösen. Zugleich tritt, bewirkt durch das hinzugefügte Zinnchlorür, eine Reduktion ein, indem sich der Imidokörper in flockigen Kristallen abzuscheiden beginnt. Nach Verlauf von einer halben Stunde wird das Reaktionsgemisch erkalten gelassen und mit Wasser verdünnt. Das Ganze zieht man mehrere Male mit Aether aus und trennt die ätherische Lösung im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit. Den Aether trocknet man sodann durch Chlorkalium. Nach Verdunsten

desselben blieb eine farblose Substanz zurück, die mit Alkohol aufgenommen und aus demselben umkristallisiert, schöne glänzende Nadeln lieferte vom Schmelzpunkt 84°. Diese Kristalle sind ebenso wie der Aznitrosokörper in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton löslich.

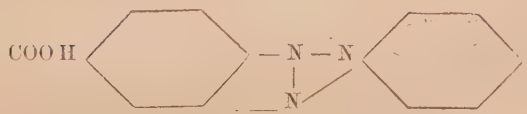
Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0.0624 g Substanz ergab 9 cm^3 N bei 19° und 726 mm reduziertem Druck.

0.1028 g Substanz ergab 0.2524 g CO_2 und 0.0455 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
N = 15.78	15.73
C = 66.95	67.04
H = 4.99	4.87

Phenylazimido-p-carbonsäure.



Um die Phenylazimidocarbonsäure darzustellen, löse man 2 g des vorher beschriebenen Esters auf dem Wasserbad in Alkohol. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, füge man überschüssige Kalilauge hinzu und erwärmt das Gemisch während 10 Minuten bis zur vollständigen Verseifung des Esters. Nach dieser Zeit wird die alkoholische Lösung erkalten gelassen, mit Wasser verdünnt und filtriert. Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zum Filtrat fiel die Phenylazimidocarbonsäure in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages aus, der sich bald zusammenballte. Derselbe wurde abgesaugt, mit viel kaltem Wasser ausgewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet.

Aus Alkohol umkristallisiert ergab die Säure jedoch keine schönen Kristalle, ebenso wenig aus anderen Lösungsmitteln. Reiner und schöner jedoch erhielt man sie durch Sublimation, welche Eigenschaft der Phenylaznitrosocarbonsäure nicht zukommt und deshalb wohl als wesentliches Unterscheidungsmerkmal dienen dürfte. Die durch Sublimation gewonnene Säure zeigte den Schmelzpunkt 232° und ist in Aether, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich.

Die Analyse ergab folgendes:

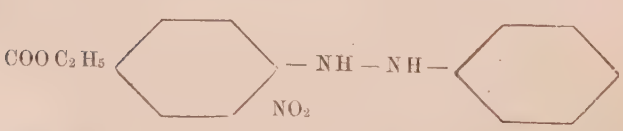
0.0518 g Substanz ergab 8,4 cm^3 N bei 19° und 726 mm reduziertem Druck.

0.0568 g Substanz ergab 0.1359 g CO_2 und 0.0220 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}N_3H_9O_2$:
N = 17.75	17.57
C = 65.22	65.26
H = 4.30	3.77

---

o-Nitro-p-carboxäthylhydrazobenzol.



Eine ganz andere Einwirkung auf den Nitrochlorbenzoësäureester zeigte das käufliche Phenylhydrazin, wenn man es vor seiner Anwendung einer Fraktionierung unterwarf. Dasselbe liess sich unzersetzt bei 233° destillieren und erhielt man hierbei eine fast gänzlich farblose Flüssigkeit, die allmählich zu klaren Kristallen erstarrte.

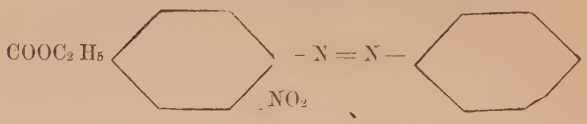
Lässt man nun von diesem so gereinigten Phenylhydrazin 2 Mol. auf 1 Mol. des Nitrochlorbenzoësäureesters während zweier Stunden auf dem Wasserbad einwirken, so schied sich auch hierbei im Laufe der Reaktion salzsaures Phenylhydrazin ab. Auch die Lösung färbte sich rot, aber nicht halb so intensiv, als bei der Anwendung von vorher nicht gereinigtem Phenylhydrazin. Nach Beendigung der Reaktion wurde das gebildete salzsaure Phenylhydrazin durch verdünnte Salzsäure (1 : 4) drei bis viermal ausgezogen und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde sodann im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Nachdem der Aether getrocknet und verdunstet war, blieben gelbe Kristalle, zum Unterschied von den gelblich weissen Nadeln, die man vorher erhalten hatte, zurück. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 129°, nachdem sie mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert wurden und ergab eine stattgehabte Analyse Zahlenwerte, die auf einen Hydrazokörper schliessen liessen, dessen Nitrogruppe in diesem Falle von dem Phenylhydrazin nicht angegriffen wurde und infolge dessen auch nicht zu einem Ringschluss der drei Stickstoffatome führen konnte. Die Kristalle sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton und ergab eine Analyse folgendes Resultat:

0.0607 g Substanz ergab 7.7 cm^3 N bei einem reduzierten Druck von 722 mm und 18° Temperatur.

0.0927 g Substanz ergab 0.2034 g CO_2 und 0.0463 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{15}H_{15}O_4N_3$:
N = 13.88	13.95
C = 59.84	59.80
H = 5.14	4.99

o-Nitro-p-carboxäthylazobenzol.



Wenn man den vorher beschriebenen Hydrazokörper mit gelbem Quecksilberoxyd behandelt, so wird derselbe zu der dazu gehörigen Azoverbindung oxidiert.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g Nitrocarboxäthylhydrazobenzol auf dem Wasserbad am Rückflusskühler in absolutem Alkohol gelöst und nach und nach, unter Erwärmen der Lösung bis zum Sieden, gelbes Quecksilberoxyd hinzugesetzt. Letzteres sinkt schnell zu Boden, indem seine gelbe Farbe in eine schwarze umschlägt. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis sich das Quecksilberoxyd nicht mehr verändert, wozu ein Zeitraum von $1^1/_2$—2 Stunden erforderlich war. Nach dieser Zeit wird die Flüssigkeit, deren Farbe im Laufe der Reaktion sich von gelb in rot verwandelt hatte, im Heisswassertrichter abfiltriert und das Filtrat erkalten gelassen. Hierbei schieden sich schon nach kurzer Zeit prächtige rote Nadeln des Azokörpers ab, die den Schmelzpunkt 139° ergaben.

Eine Analyse ergab:

0.1277 g Substanz ergab 16.6 cm^3 feuchten N bei reduziertem Druck von 725 mm.

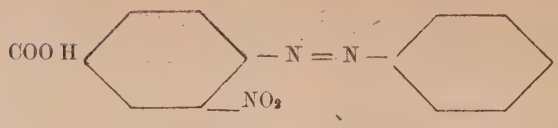
0.1210 g Substanz ergab 0.2619 g CO_2 und 0.0504 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{15}H_{13}N_3O_4$:
N = 14.23	14.05
C = 60.02	60.20
H = 4.63	4.35

Umwandlung des o-Nitro-p-carboxäthylazobenzols in Phenylaznitrosobenzazid.

Zu dem o-Nitro-p-carboxäthylbenzol fügt man überschüssiges 50% Hydrazinhydrat hinzu und erhitzt das Gemisch während einer Stunde am Rückflusskühler auf dem Sandbad. Der Azokörper fängt bald an zu schmelzen und schwimmt als rotgelber Tropfen auf dem Hydrazinhydrat. Allmählich beginnt die eigentliche Reaktion, indem sich ein gelber Kristallbrei auszuscheiden anfängt und nach Verlauf einer weiteren halben Stunde ist die ganze Flüssigkeit erstarrt. Man lässt nun erkalten und wäscht die Kristalle mit kaltem Wasser ordentlich aus, um sie von dem überschüssigen Hydrazinhydrat zu trennen. Getrocknet wurden dieselben dann auf einer Thonplatte. Das so erhaltene Hydrazid löst man in heissem Wasser, filtriert und lässt die Lösung erkalten. Nachdem dieses geschehen, fügt man etwa 2 g Natriumnitrit zu und kühlt das Ganze durch eine Kältemischung gut ab. Alsdann wird die Lösung durch verdünnte Essigsäure angesäuert. Die nun wirkende salpetrige Säure verwandelte das Hydrazid in ein Azid und gleichzeitig bildete sich, indem Hydrazin noch reduzierend wirkte, ein Ringschluss der drei Stickstoffatome. Diese Verbindung fiel als schön gelber Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert, mehrere Male mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Nach verschiedentlichem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man gelbe Nadeln, die den Schmelzpunkt bei 142° hatten, also genau denselben, den die Nadeln zeigten, welche früher erhalten wurden, indem man Phenylaznitroso-p-carbonsäureester mit Hydrazin und nachher mit Natriumnitrit und Essigsäure behandelte. Die Identität mit dem früher erhaltenen Körper wurde sodann noch durch eine Stickstoffbestimmung und durch den Schmelzpunkt eines innigen Gemisches der beiden Substanzen bekräftigt, der zu 142° gefunden wurde. Es gelingt also nicht, auf diese Weise o-Nitro-p-carboxäthylazobenzol zu o-Nitroazobenzol abzubauen.

o-Nitro-p-carbonsäureazobenzol.



Um zu dieser Carbonsäure zu gelangen, wurde das Nitrocarboxäthylazobenzol in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge im Ueberschuss so lange am Rückflusskühler erwärmt, bis aller Ester verseift war. Dieses liess sich wiederum daran erkennen, dass bei Wasserzusatz zu der alkoholischen Lösung kein unveränderter Ester mehr ausfiel. Die rote Lösung liess man dann erkalten und verdünnte dieselbe mit Wasser. Nachdem dann Salzsäure in der Verdünnung von 1 : 4 hinzugesetzt wurde, fiel ein gallertartiger roter Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet wurde. Aus Alkohol mehrere Male umkristallisiert erhielt man schöne rote Nadeln, die den Schmelzpunkt 215° zeigten. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzól, sowie auch in Wasser.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1129 g Substanz ergab 16.05 cm³ feuchten N bei 16° und 721 mm reduziertem Druck.

0.0724 g Substanz ergab 0.1532 g CO_2 und 0.0220 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{13}H_9O_4N_3$:
N = 15.68	15.49
C = 57.70	57.57
H = 3.38	3.32